

Электронно-стимулированная десорбция атомов натрия и калия с окисленного вольфрама

© Ю.А. Кузнецов, М.Н. Лапушкин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: kuznets@ms.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 14 июня 2018 г.)

Исследованы процессы электронно-стимулированной десорбции (ЭСД) нейтральных атомов натрия и калия на окисленном вольфраме. Предложена модель, описывающая процессы ЭСД атомов с поверхности окисленного вольфрама.

DOI: 10.21883/JTF.2019.02.47088.240-18

Введение

Электронно-стимулированная десорбция (ЭСД) широко применяется не только для изучения поверхности твердого тела с адсорбированными на ней металлическими и полупроводниковыми пленками [1–3], но и для исследования металло-органических пленок [4], конденсированных молекулярных газов [5] и даже для моделирования экзосферы внеземных объектов [6–8].

Облучение поверхности твердого тела электронами с энергией больше порогового значения может вызывать десорбцию атомов и ионов с поверхности. ЭСД атомов и ионов происходит из диэлектрических (а также полупроводниковых) образцов и адсорбированных на них пленок, либо из пленок, адсорбированных на ультратонкие диэлектрические (а также полупроводниковые) слои, нанесенные на металл [1–3]. Одними из подложек, на которых наблюдается ЭСД атомов, являются окислы металлов. Окислы вольфрама широко используются при создании детекторов водорода и окислов азота, электрохромных материалов, солнечных батарей, фотокатализаторов и т.д. [9]. Наибольшее распространение получил триоксид вольфрама (WO_3), свойства которого хорошо изучены [10,11].

Для объяснения полученных экспериментальных результатов ранее была предложена модель ЭСД нейтральных частиц, и с ее помощью интерпретированы полученные результаты по ЭСД атомов щелочных (ЩМ), щелочно-земельных и редкоземельных металлов с подложек различной природы [12]. Недавно эта модель была модернизирована, и теперь она учитывает наличие локального состояния E_{loc} вблизи дна зоны проводимости E_c для объяснения процесса ЭСД [13]. Анализ экспериментальных результатов предыдущих исследований показал, что процессы ЭСД происходят в интерфейсе металл-полупроводниковая пленка, а на процесс ЭСД влияет глубина проникновения возбуждающих процесс ЭСД-электронов [14].

В настоящей работе была поставлена задача дать описание ЭСД-нейтральных атомов калия и натрия с

поверхности окисленного вольфрама и представить модель процессов ЭСД, протекающих в системах Na/WO_3 и K/WO_3 , с учетом прогресса в описании ЭСД к настоящему времени.

Эксперимент

Исследования ЭСД были выполнены в сверхвысоковакуумной установке „Спектрометр ЭСД“. Окисная пленка вольфрама формировалась на предварительно текстурированной ленте $W(100)$ при температуре 1100 К в атмосфере кислорода при давлении $p = 1 \cdot 10^{-6}$ Торг для образования объемного слоя окисла. Сформированная при данной температуре пленка представляет собой слой окисла вольфрама со стехиометрией, близкой к WO_3 . Атомы ЩМ напылялись из прямонакальных испарителей. Поверхностные концентрации в монослоях (ML) калия и натрия составляли $5.0 \cdot 10^{14}$ at/cm² и $1.0 \cdot 10^{15}$ at/cm², что соответствует плотноупакованным монослоям атомов ЩМ с гексагональной структурой. Температура образца составляла 77 К. Исследуемые образцы облучались пучком электронов с энергией в диапазоне 0–300 eV с плотностью тока не более $10 \mu A/cm^2$. Десорбирующиеся атомы ионизировались на ленте поверхностной ионизации, а получаемый ионный сигнал усиливался с помощью электронного умножителя. Давление остаточных газов в установке не превышало $\sim 5 \cdot 10^{-10}$ Торг.

ЭСД атомов характеризуется величиной выхода ЭСД, равной отношению плотности десорбирующегося потока атомов к плотности потока электронов, возбуждающих ЭСД. В процессе измерений регистрировался выход ЭСД атомов ЩМ, измерялись зависимости выхода ЭСД от энергии возбуждающих электронов и количества адсорбата, нанесенного на подложку, а также определялись кинетическая энергия десорбирующихся атомов (по времени их пролета от образца до ионизатора) и ее энергораспределение (ЭР).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены ЭР атомов К и Na при ЭСД с окисленного вольфрама при одной и той же температуре напыления и измерения 77 К и энергии возбуждения 80 eV. Видно, что ЭР состоит из одного пика, причем максимум ЭР в случае десорбции атомов Na расположен при меньших энергиях, чем при десорбции атомов К. До покрытий 0.125 ML положение максимума остается постоянным, при увеличении покрытия ЩМ происходит линейный сдвиг ЭР в сторону меньших энергий на одинаковую величину 0.055 eV для атомов Na и К при увеличении покрытия от 0.125 до 0.75 ML (рис. 2). При дальнейшем напылении калия и натрия положение максимума остается постоянным. Ширина пика на

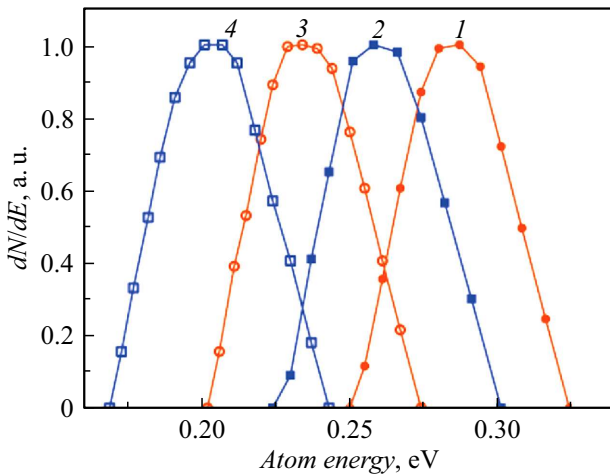


Рис. 1. Нормированные энергораспределения атомов К (1, 3) и Na (2, 4) при ЭСД с поверхности вольфрама, покрытого пленкой окисла, при температуре поверхности 77 К для различных величин покрытия калия (1, 3) и натрия (2, 4): 1, 2 — 0.125; 3, 4 — 0.75 ML. Энергия электронов 80 eV.

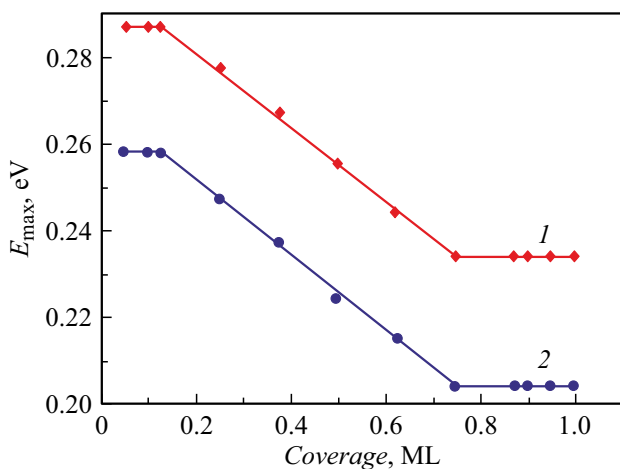


Рис. 2. Положение максимума энергораспределения атомов К (1) и Na (2) при ЭСД с поверхности вольфрама, покрытого пленкой окисла, при температуре поверхности 77 К в зависимости от величины покрытия калия (1) и натрия (2).

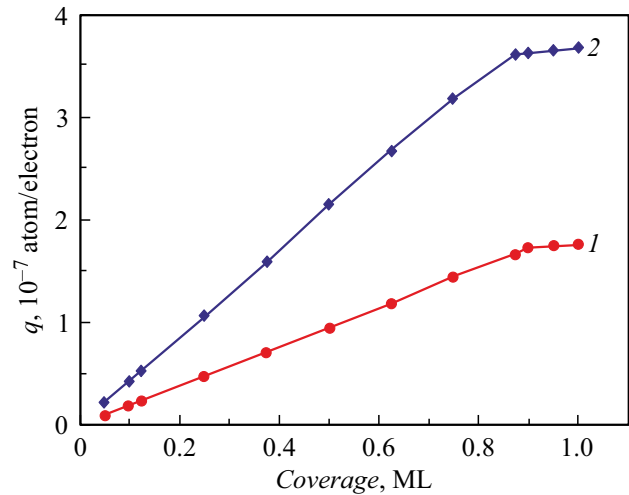


Рис. 3. Зависимости выхода атомов К (1) и Na (2) при ЭСД с поверхности вольфрама, покрытого пленкой окисла, от величины покрытия калия (1) и натрия (2). Температура поверхности 77 К. Энергия электронов 80 eV.

полувысоте составляет величину 0.40 eV. Уменьшение кинетической энергии атомов К и Na с ростом покрытия ЩМ можно связать с тем, что при увеличении покрытия ЩМ увеличивается расстояние между адсорбированной пленкой и подложкой. Разница во взаимодействии адатомов К и Na с подложкой приводит к меньшей кинетической энергии десорбирующихся атомов Na по сравнению с атомами К.

На рис. 3 представлены зависимости выхода q атомов К и Na при ЭСД с окисленного вольфрама, измеренные при температуре 77 К, от величины покрытия ЩМ. Видно, что происходит линейный рост выхода q с ростом покрытия ЩМ до 0.9 ML. При дальнейшем увеличении покрытия ЩМ происходит замедление роста q . Это связано с тем, что на выход ЭСД влияет глубина проникновения возбуждающих ЭСД электронов, а также может указывать на то, что при покрытиях ЩМ больших 0.9 ML происходит не только увеличение числа адсорбированных атомов ЩМ в первой монослойной пленке, но и начало формирования второго слоя адатомов ЩМ. В работе [14] было показано, что формирование второго слоя адатомов ЩМ приводит к рассеянию первичного пучка электронов и, следовательно, к уменьшению количества десорбирующихся атомов ЩМ.

На рис. 4 представлен выход q атомов ЭСД атомов К и Na в зависимости от энергии возбуждения E_e при покрытии 0.75 ML, форма которой не зависит от степени покрытия ЩМ. Сечение Q процесса ЭСД не зависит от покрытия и для атомов К равно $Q = (3.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2$, а для атомов Na — $Q = (4.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2$. Форма зависимостей $Q(E_e)$ для обоих атомов ЩМ практически совпадает. Выход атомов ЭСД атомов К и Na начинается при энергии возбуждения 25 eV, что близко к значению энергии ионизации уровня кислорода $2s$ [15]. Значение данного

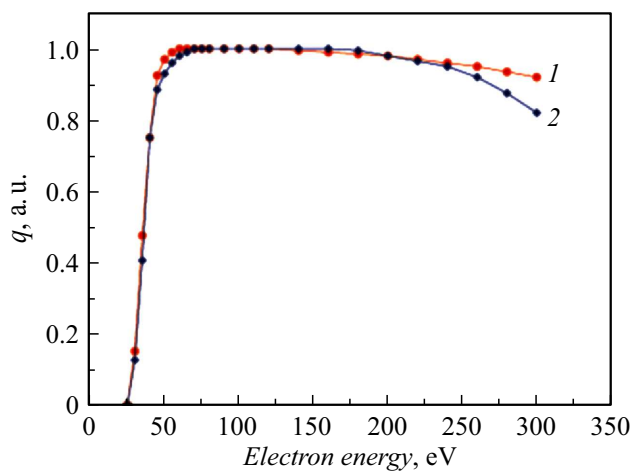


Рис. 4. Нормированные зависимости выхода атомов К (1) и Na (2) при ЭСД с поверхности вольфрама, покрытого пленкой окисла, от энергии электронов для покрытия калия (1) и натрия (2) 0.75 ML. Температура поверхности 77 К.

порога не изменяется с изменением покрытия калия и натрия.

Наблюдаемые зависимости выхода ЭСД от энергии электронов не имеют резонансной структуры, как это имело место в случае ЭСД атомов ЩМ на интерметаллидах золото-ЩМ [13]. Процесс возбуждения ЭСД имеет резонансную природу, т.е. процесс ЭСД могут возбуждать только электроны с энергией, соответствующей переходу из основного уровня атома (кислород $2s$) на незанятые уровни выше уровня Ферми. В работе [16] было дано объяснение случаю нерезонансной зависимости выхода ЭСД от энергии электронов. При облучении твердого тела монохроматическим пучком электронов с энергией E_e электроны в твердом теле при столкновении с кристаллической решеткой теряют часть энергии. Это ведет к уменьшению их кинетической энергии и приводит к формированию непрерывного спектра кинетических энергий электронов, которые могут возбуждать процесс ЭСД. В нашем случае за счет наличия электронов, потерявших энергию, так называемых вторичных электронов, спектр возбуждения процесса ЭСД носит непрерывный характер.

Процесс ЭСД атомов К и Na с окисленного вольфрама можно объяснить в рамках моделей, предложенных в [13,14], с учетом известных данных о WO_3 [17–23]. Для поликристаллической пленки WO_3 ширина запрещенной зоны составляет ~ 3.1 eV [17], работа выхода $WO_3 \sim 4.5$ eV [18], а ширина валентной зоны $WO_3 \sim 8.0$ eV [19].

Процессы, происходящие при ЭСД атомов К и Na с окисленного вольфрама, можно проиллюстрировать схемой, изображенной на рис. 5 для системы К/ WO_3 . Ближайшие к основному уровню кислорода $2s$ (с энергией связи 23.0 eV [15]) основные уровни ЩМ (К $3s$ и Na $2p$) расположены ниже уровня кислорода $2s$ и могут принимать участие в процессе ЭСД, но их вклад

будет невозможно выделить из-за резкого роста выхода ЭСД вблизи порога. Для надежного же разделения процессов ЭСД, связанных с возбуждением уровней кислорода и ЩМ, необходима разность в энергиях связи между этими уровнями ~ 20 eV, что наблюдается в системе Li/ WO_3 . Уровень же калия $3s$ имеет энергию связи 34.8 eV, а основные уровни натрия $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$ — 30.6 и 30.8 eV соответственно [15]. Основной же уровень калия $3p$ имеет энергию связи 18.3 eV [15], меньшую, чем порог появления ЭСД. Основные же уровни вольфрама не принимают участия в процессе ЭСД.

Рассмотрим возможную простую схему переходов для ЭСД атомов К. Электронное облучение образца приводит к возбуждению электрона 1 из основного уровня кислорода $2s$ в локальное состояние E_L рядом с дном зоны проводимости E_{CBM} в запрещенной зоне окисленного вольфрама. После этого происходит нейтрализация дырки на уровне кислорода $2s$ за счет возможного оже-процесса: перехода электрона 2 из валентной зоны WO_3 и выброса электрона из валентной зоны в вакуум 3. На следующем этапе происходит захват электрона 4 в зону незанятых состояний адатомов калия, что приводит к образованию нейтрального атома К с увеличением его размеров и последующему слету атома К. Аналогичные процессы происходят и при ЭСД атомов Na. Так как к образцу приложено электрическое поле, тянущее электроны, то наиболее вероятен захват электрона, возбужденного в атоме кислорода, расположенного на поверхности пленки окисла, что указывает на протекание процесса ЭСД в интерфейсе окисная пленка WO_3 — адсорбированная пленка ЩМ.

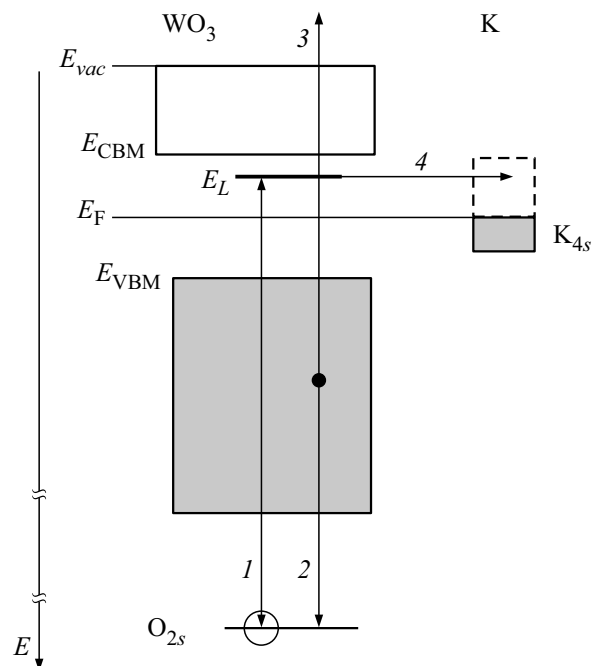


Рис. 5. Схема процессов в системе К/ WO_3 при ЭСД атомов К.

Заключение

Исследованы концентрационные зависимости выхода ЭСД атомов К и Na на подложке из окисленного вольфрама при температуре 77 К. Энергетическая зависимость выхода ЭСД атомов щелочных металлов имеет порог при 25 eV, что указывает на возбуждение атомов кислорода в окисной пленке. Основную роль в процессе ЭСД играет первоначальное возбуждение электронов уровня кислорода $2s$ на уровень E_L . В дальнейшем возбужденный электрон захватывается адсорбированным атомом К (или Na), который затем десорбируется в нейтральном состоянии. Обнаружено, что сечение Q процесса ЭСД не зависит от покрытия ЦМ и для атомов К равно $Q = (3.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2$, а для атомов Na — $Q = (4.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2$.

Список литературы

- [1] Ramsier R.D., Yates J.T., Jr. // Surf. Sci. Reports. 1991. Vol. 12. P. 246–378.
- [2] Ageev V.N. // Progr. Surf. Sci. 1994. Vol. 47. P. 55–203.
- [3] Miyauchi N. // Compendium of Surface and Interface Analysis. Singapore: Springer, 2018. P. 143–147.
- [4] Unlu I., Spencer J.A., Johnson K.R., Thorman R.M., Ingolfsson O., McElwee-White L.D., Fairbrother H. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. Vol. 20. P. 7862–7874.
- [5] Savchenko E.V., Khyzhniy I.V., Uytunov S.A., Bludov M.A., Barabashov A.P., Gumenchuk G.B., Bondybey V.E. // J. Luminesc. 2017. Vol. 191. P. 73–77.
- [6] Schaible M.J., Bennett C., Jones B.M., Orlando T.M. // American Geophysical Union. Fall Meeting 2017. Abstract #P53C–2654.
- [7] Orlando T.M., Jones B.M., Paty C., Schaible M.J., Reynolds J.R., First P.N., Robinson S.K., La Saponara V., Beltran E. // Chem. 2018. Vol. 4. P. 8–12.
- [8] Gamborino D., Wurz P. // Planet. Space Sci. 2018. Vol. 159. P. 97–104.
- [9] Rao M.C. // J. Non-Oxide Glasses. 2013. Vol. 5. P. 1–8.
- [10] Jayachandran M., Vijayalakshmi R., Ravindran V., Sanjeeviraja C. // Transact. SAEST. 2005. Vol. 40. P. 42–61.
- [11] Buch V.R., Chawla A.K., Rawal S.K. // Mater. Today: Proceed. 2016. Vol. 3. P. 1429–1437.
- [12] Ageev V.N., Kuznetsov Yu.A., Potekhina N.D. // Surf. Sci. 1996. Vol. 367. P. 113–127.
- [13] Кузнецов Ю.А., Лапушкин М.Н., Потехина Н.Д. // Письма ЖТФ. 2016. Т. 42. С. 14–21.
- [14] Кузнецов Ю.А., Лапушкин М.Н. // Письма ЖТФ. 2017. Т. 43. С. 80–87.
- [15] Thompson A., Attwood D., Gullikson E., Howells M., Kim K.-J., Kirz J., Kortright J., Lindau I., Liu Y., Pianetta P., Robinson A., Scofield J., Underwood J., Williams G., Winick H. X-Ray Data Booklet. Berkeley: Lawrence Berkeley National Laboratory, 2009. P. 1–176.
- [16] Ageev B.H., Кузнецов Ю.А., Потехина Н.Д. // ФГТ. 2007. Т. 49. С. 1514–1521.
- [17] Johansson M.B., Baldissera G., Valyukh I., Persson C., Arwin H., Niklasson G.A., Osterlund L. // J. Phys. Condens. Matter. 2013. Vol. 25. P. 205502.
- [18] Weinhardt L., Blum M., Balr M., Heske C., Cole B., Marsen B., Miller E.L. // J. Phys. Chem. C. 2008. Vol. 112. P. 3078–3082.
- [19] Bussolotti F., Lozzi L., Passacantando M., La Rosa S., Santucci S., Ottaviano L. // Surf. Sci. 2003. Vol. 538. P. 113–123.
- [20] Johansson M.B., Zietz B., Niklasson G.A., Osterlund L. // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. P. 213510.
- [21] Johansson M.B., Kristiansen P.T., Duda L., Niklasson G.A., Osterlund L. // J. Phys. Condens. Matter. 2016. Vol. 28. P. 475802.
- [22] Yuxiang Q., Deyan H., Xiao L. // J. Semicond. 2013. Vol. 34. P. 062002 (6 p).
- [23] Migas D.B., Shaposhnikov V.L., Borisenko V.E., Skorodumova N.V. // Sci. Adv. Mater. 2017. Vol. 9. P. 469–474.